

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 303 040

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 76 06271

(54) Procédé de polymérisation des silicones.

(51) Classification internationale (Int. CL²). C 08 G 77/08.

(22) Date de dépôt 5 mars 1976, à 14 h 22 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demandes de brevets déposées aux Etats-Unis d'Amérique le 7 mars 1975, n. 556.495 et le 19 février 1976, n. 659.562 au nom de Mark W. Siefken.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. - «Listes» n. 40 du 1-10-1976.

(71) Déposant : Société dite : MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY,
résidant aux Etats-Unis d'Amérique.

(72) Invention de :

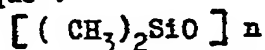
(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : S.A. Fédit-Loriot, 38, avenue Hoche, 75008 Paris.

L'invention concerne une nouvelle classe de catalyseurs de polymérisation des silicones, plus particulièrement des catalyseurs de polymérisation sulfonés et sulfonylés aliphatiques hautement fluorés.

5 Il existe différents types de composés polymérisables contenant du silicium. Ces composés polymérisables en chaînes plus grandes que celles de deux monomères (ou dimères), nécessitent la présence d'au moins deux groupes labiles, c'est à dire susceptibles de se scinder au cours de la réaction de polymérisation. Ceci permet au résidu du monomère (c'est-à-dire au monomère ou réactif ayant perdu le groupe labile) de réagir par les sites réactifs formés par élimination du groupe labile, avec un autre site réactif sur un autre monomère. Lorsqu'il n'existe que deux groupes labiles de ce type sur les monomères, le polymère formé est essentiellement constitué de chaînes linéaires, à moins qu'on n'ajoute des réactifs tri-dimensionnels (agents de réticulation) au milieu réactionnel. Avec trois ou davantage groupes labiles sur l'atome de silicium, ou avec des monomères comportant deux atomes de silicium terminaux pourvus d'au moins trois groupes labiles placés entre eux, la réticulation peut se produire.

Une polymérisation typique d'un monomère comprenant du silicium est celle du dichlorodiméthyl-silane en phase aqueuse. Il se dégage de l'acide chlorhydrique, le chlore étant dégagé par le monomère et l'hydrogène provenant de l'eau. Ceci est aisément vérifiable par la baisse du pH de la solution et l'odeur de l'acide chlorhydrique. Une seconde phase se forme en solution, qui est une huile incolore, claire, composée d'un mélange de poly(diméthylsiloxanes) linéaires et cycliques, de formule empirique :



où n est un nombre entier supérieur à 2. Dans cette réaction simple, n peut être égal à plusieurs centaines.

Selon diverses techniques connues on peut régler la réaction d'hydrolyse, et par exemple, pour augmenter la proportion de molécules de faible poids moléculaire, ajouter un cosolvant des organochlorosilanes et de l'eau. L'emploi de températures réduites et l'hydrolyse en présence de solvants non polaires,

non miscibles à l'eau, minimise la formation de polysiloxanes. La présence d'acides forts favorise la formation d'unités polymériques cycliques de faible poids moléculaire. On stabilise les silanols dans les solutions pratiquement neutres, et on les condense préférentiellement en siloxanes, en présence de bases fortes.

Il est connu que les silicones, de formule générale :



où X est un groupe labile, R est un groupe hydrocarbyle et m est un nombre entier égal à 2, 3 ou 4, sont polymérisables selon diverses techniques. Par groupe labile, on entend tout groupe hydrolysable, ainsi que l'hydrogène. Par groupe hydrocarbyle, on entend un reste relié au silicium par l'intermédiaire d'un atome de carbone.

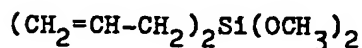
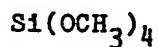
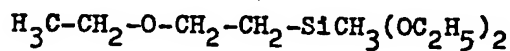
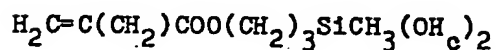
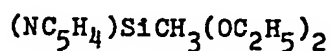
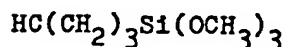
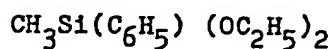
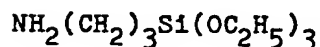
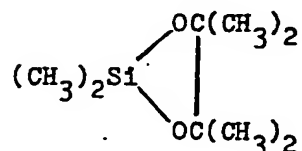
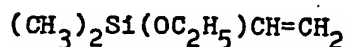
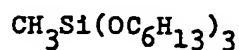
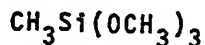
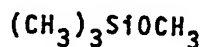
Des exemples de groupes labiles X sont donnés par les groupes alkoxy, aryloxy, acyloxy, halogène et l'hydrogène. Ces groupes peuvent contenir des hétéroatomes et peuvent être linéaires, ramifiés ou cycliques, tant que le groupe est hydrolysable.

Le terme hydrocarbyle désigne des groupes qui résultent de l'élimination de l'hydrogène de l'atome de carbone d'un hydrocarbure et d'hydrocarbures contenant un ou plusieurs hétéroatomes du groupe de l'oxygène, le soufre et l'azote. Des exemples de groupes hydrocarbyles sont donnés par des groupes aromatiques contenant un à dix atomes de carbone (comme les groupes phényle, naphthyle, et benzothiényl) et des groupes aliphatiques contenant 1 à 18 atomes de carbone. Les groupes aliphatiques peuvent être linéaires, ramifiés ou cycliques comme par exemple les groupes méthyle, éthyle, isopropyle, propyle, cyclohexyle, octyle, dodécyle, octadécyle, éthoxyéthyle, éthoxyéthoxyéthyle, thioéthoxyéthyle, tétrahydrofuryle, tétrahydrothiényl, dioxanyle, piperidyle, pyrrolidinyle, etc.. Les groupes hydrocarbyles peuvent être substitués par des groupes fonctionnels ou non fonctionnels, tels que des groupes halogène, alkoxy, époxy, phénoxy, cyano, vinyle, allyl, acryloxy.

Des classes de dérivés répondant à la formule générale ci-dessus sont celles des silanes, silanols, siloxanes, alkoxy-silanes, aryloxy-silanes, acyloxy-silanes, halo-alkylsilanes,

haloarylsilanes, etc.. Il est bien connu que l'on peut introduire pratiquement tout groupe fonctionnel dans la chaîne latérale d'un silane alkylé ou arylé.

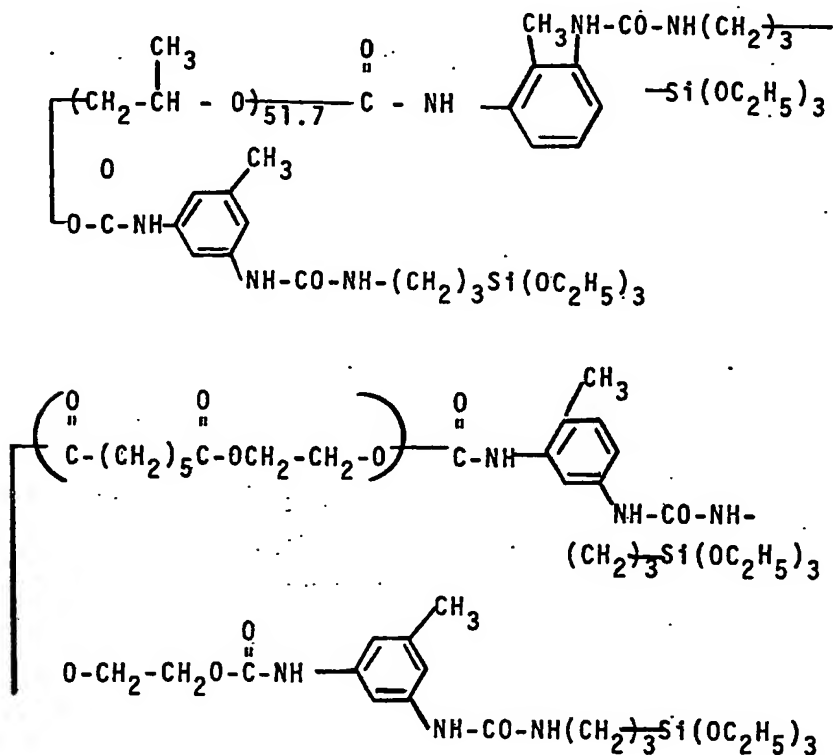
Des exemples de composés spécifiques appartenant aux grandes classes des silicones polymérisables sont donnés par :



On connaît également diverses techniques de durcissement des polymères comportant au moins 1 groupe silyle substitué par un groupe labile, de formule SiX_m .

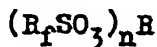
Des exemples de polymères substitués par des groupes silyles, durcissables, sont donnés par les polyuréthanes à terminaison silicone, décrits dans le brevet des Etats Unis d'Amérique N° 3.632.557.

- 5 Les composés suivants constituent des exemples de polymères substitués par des groupes silyles :



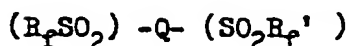
La présente invention a pour objet des catalyseurs de polymérisation des silicones, constitués par des acides sulfonés et sulfonylés aliphatiques hautement fluorés, ou leurs sels.

On entend par composé sulfonylé un composé contenant deux groupes sulfonyle aliphatiques hautement fluorés, directement reliés à un groupe imide ou méthylène, comme par exemple $-\text{NR}'$ - ou $\text{CR}'\text{R}''$. Les composés sulfonés répondent à la formule générale

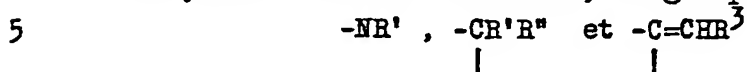


où R est un atome d'hydrogène ou un cation ammonium ou un cation métallique et n est égal à la valence de R. On peut

partiellement représenter les catalyseurs sulfonylés par la formule



où Q est un radical divalent, du groupe des radicaux



où R'' appartient au groupe des atomes d'hydrogène, de chlore, de brome, d'iode, ou des radicaux R_fSO_2 , alkényles de 3 à 4 atomes de carbone, alkyles de 1 à 20 atomes de carbone (de préférence 1 à 4), aryles contenant jusqu'à 20 atomes de carbone (de préférence 1 à 10) et alkaryles contenant jusqu'à 20 atomes de carbone (de préférence 7 à 10), R'^3 est un atome d'hydrogène, ou un groupe alkényle contenant jusqu'à 3 atomes de carbone, ou aryle contenant jusqu'à 20 atomes de carbone, et R' est un atome d'hydrogène, de chlore, de brome, d'iode ou un cation ammonium ou métallique.

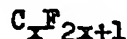
Les catalyseurs dans lesquels l'atome N ou C qui est relié au groupe aliphatique (de préférence alkyle) hautement fluoré comporte un atome d'hydrogène relié, constituent des catalyseurs particulièrement actifs. Ceux dans lesquels il n'y a pas d'atome d'hydrogène relié, sont latents et on peut les activer par la chaleur, un acide, un agent chélatant ou un mélange de ces agents d'activation.

Dans la définition ci-dessus, les cations métalliques se rapportent à tous les métaux, placés sur la gauche de l'aluminium, germanium, antimoine et polonium sur le Tableau périodique des éléments, ainsi que les métaux des terres rares. Il faut activer les métaux des groupes Ia et IIa par les acides et la chaleur, ou les agents chélatants et la chaleur, mais ils sont fonctionnels. On donne ci-après des exemples d'un grand nombre de métaux, y compris le lanthane, pour montrer que tous les métaux conviennent, bien qu'un certain nombre d'entre eux soient pratiquement inutilisables à cause de leur coût élevé. On doit de préférence exclure les éléments 59-63, 65-71 et ceux supérieurs à 89.

Selon le Tableau périodique donné dans Advanced Organic Chemistry, Cotton et Wilkinson, 2d. Ed. 1966, les métaux préférables sont ceux des groupes Ia, IIa, VIa, VIII, Ib, IIb, IVb et Vb ainsi que La, Ti, Zr, Cr, Mo, Mn, Cs et Gd, pour

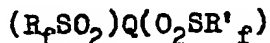
des raisons économiques.

Pour l'invention, R_f et R'_f sont des radicaux aliphatiques hautement fluorés, comprenant des radicaux aliphatiques, monovalents, saturés, fluorés, de 1 à 20 atomes de carbone. La chaîne du radical peut être droite, ramifiée ou, si suffisamment longue (par exemple 3 à 5 atomes), cycloaliphatique et elle peut être interrompue par des atomes d'oxygène divalent ou d'azote trivalent, uniquement reliés aux atomes de carbone. De préférence, la chaîne du radical aliphatique fluoré ne contient pas plus d'un hétéroatome, azote ou oxygène, pour deux atomes de carbone. Les groupes perfluorés sont préférables, bien que des atomes d'hydrogène ou de chlore puissent être présents comme substituants dans le radical aliphatique fluoré, à condition que pas plus d'un atome de chaque ne soit présent, pour chaque atome de carbone. De préférence, le radical fluoroaliphatique est un radical perfluoroalkyle saturé, en chaîne droite ou ramifiée et de formule



où x a une valeur de 1 à 18.

Les catalyseurs actifs préférables pour l'invention sont les composés de formule :



où R_f et R'_f représentent chacun un groupe alkyle hautement fluoré et Q est un radical divalent $-NH-$ ou $-CHR-$, où R est un atome de Br, Cl, I, H ou un groupe alkyle de 1 à 20 atomes de carbone, ou alkényle de 3 à 4 atomes de carbone, ou aryle ou aralkyle contenant jusqu'à 20 atomes de carbone, où $R'X$, où R' est un groupe alkylène contenant jusqu'à 20 atomes de carbone et X est H, Br, Cl, I, $-O_2SR_f$, $-CH(O_2SR_f)_2$,

$-CH-(CH_2)_n$ $-COOR^4$, ou $-CY(COOR^2)_2$, où R^4 représente H,
 $\begin{array}{c} | \\ Br \end{array}$

ou 1 à 8 alkyles, n est un nombre compris entre 0 et 8 et R^2 est un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, ou phénylalkyle, dont le groupe alkyle contient 1 à 4 atomes de carbone, et Y est H, Br, Cl, I, ou NO_2 .

Ces catalyseurs, connus par eux-mêmes, n'ont pas jusqu'à présent été employés pour durcir des silanes à terminaisons epoxy, en revêtements résistant à l'abrasion. Les acides sulfoniques, sulfonyliques et leurs dérivés sont décrits dans
5 les brevets des Etats Unis Nos. 3.586.616; 3.632.843; 3.704.311; 3.758.531; 3.758.591; 3.758.592; 3.758.593; 3.776.960; 3.794.687; 3.842.019; 3.932.526 ; et dans les demandes de brevets allemand N°. 2.239.817 et américains Nos. 556.494 et
10 581.101, déposées respectivement le 7 Mars 1975 et le 9 Juin 1975.

On peut modifier les compositions durcissables de l'invention par incorporation de charges usuelles, comme des charges de renforcement, telles que la silice finement divisée, ou des charges non renforçantes, comme la silice grossière; la terre
15 d'infusoires, ou des oxydes métalliques, tels que l'oxyde de titane, l'oxyde ferrique, l'oxyde de zinc, le talc, etc.. ou des charges fibreuses comme l'amiante, ou des fibres ou filaments de verre. On ajoute ces charges dans des proportions d'environ 200% en poids de la composition, de préférence environ
20 50%.

Les compositions vulcanisables de l'invention peuvent également contenir des agents de modification tels que des résines de siloxanes, des plastifiants, des pigments, des stabilisateurs d'ultraviolet, des inhibiteurs d'oxydation et des substances diélectriques telles que le graphite ou le noir de
25 carbone.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée de plusieurs exemples non limitatifs de l'invention.

30

EXEMPLE 1

On mélange 100 parties de diméthyl-diméthoxysilane avec 1 partie de bis(trifluorométhylsulfonyl)méthane, on agite pour disperser le catalyseur et on laisse reposer à température ambiante (24°C). Après 24 heures (aucune autre modification ne se produit
35 en 4 jours) on obtient une substance visqueuse d'une viscosité supérieure à 1.000.000 centipoises.

On obtient des résultats semblables lorsqu'on remplace le bis-trifluorométhylsulfonyl-méthane par le bis (perfluorobutylsulfonyl)méthane, le bis (trifluorométhylsulfonyl)imide, l'aci-

de trifluorométhylsulfonique ou le méthyl-4,4-bis(trifluorométhylsulfonyl)-2-carboxy-2-bromobutanoate.

5 Lorsqu'on ajoute 5% en poids de tétraméthylsilicate et 2% en poids d'octoate d'étain aux fluides visqueux décrits ci-dessus, le mélange durcit en un produit caoutchouteux présentant de bonnes propriétés de résistance à la traction et d'allongement.

10 Lorsqu'on utilise diverses quantités de catalyseur dans le processus décrit ci-dessus, on obtient des résultats semblables avec d'environ 0,05% à plus de 5% en poids de catalyseur.

EXEMPLE 2

On mélange 100 parties de vinyltriéthoxysilane avec une partie de bis(trifluorométhylsulfonyl)méthane et on applique le mélange sur du polyéthylènetéréphthalate. Il se forme en une
15 journée une pellicule cohérente que l'on peut détacher, par arrachement, du substrat, pour obtenir une pellicule autoportante. Lorsqu'on applique le mélange sur du polyéthylènetéréphthalate, apprêté par du chlorure de polyvinyle, on obtient une pellicule adhérent de façon tenace, qui est hydrophobe.

20 En répétant cet exemple avec une partie d'acide trifluorométhylsulfonique comme catalyseur, la couche d'enduction durcit en environ 4 heures.

On obtient des résultats semblables avec d'autres acides alkylsulfonyl-protoniques hautement fluorés.

25

EXEMPLE 3

On répète le processus de l'exemple 2 en utilisant le 3(méthacryloxy)propyltriméthoxysilane à la place du vinyltriéthoxysilane. On obtient en un jour une pellicule collante (qui ne change pas au cours de 3 jours additionnels). Par expo-
30 sition pendant deux minutes au rayonnement d'une lampe dite HANOVIA, il se forme une pellicule adhérente qui présente d'excellentes propriétés adhésives vis à vis du polyméthylméthacrylate.

EXEMPLE 4

35 On répète le processus de l'exemple 2 en utilisant le vinyltriacétoxy-silane. En un jour (il ne se produit pas d'autre transformation en 4 jours) il se forme une pellicule fragile et friable lorsqu'on utilise 1% de bis(trifluorométhylsulfonyl)-méthane comme catalyseur. Avec 1% d'acide trifluorométhyl-

sulfonique comme catalyseur, on obtient une pellicule friable en quatre jours. Cette pellicule est hydrophobe.

EXEMPLE 5

On répète le processus de l'exemple 2 en utilisant le perfluoroisopropoxy-propyltriacétoxysilane à la place du vinyltriéthoxysilane. Il se forme une pellicule hydrophobe hautement tenace.

EXEMPLE 6

On répète le processus de l'exemple 2 en utilisant le phényltriéthoxysilane à la place du vinyltriéthoxysilane. On obtient une pellicule friable, convenant, après un jour, pour des revêtements d'environ 25 microns et après 4 jours pour des revêtements de 100 microns d'épaisseur. On obtient des résultats semblables lorsqu'on emploie l'acide bis (trifluorométhylsulfonyl)méthane et l'acide trifluorométhylsulfonique comme catalyseur.

EXEMPLE 7

On répète le processus de l'exemple 1 en utilisant à la place des 100 parties de diméthyldiméthoxysilane, un mélange de 90 parties de diméthyldiméthoxysilane et 10 parties de vinyltriéthoxysilane avec 1 partie de bis(trifluorométhylsulfonyl)méthane comme catalyseur. On obtient une substance caoutchouteuse visqueuse (d'une viscosité supérieure à 1.000.000cp). On obtient une substance visqueuse semblable lorsqu'on utilise l'acide trifluorométhylsulfonique comme catalyseur.

On ajoute à ces substances 2% en poids de peroxyde de lauroyle et 10% en poids d'oxyde de magnésium calciné et on broie le mélange dans un broyeur à caoutchouc pendant environ 10 minutes. Le mélange est mis en forme de feuille et chauffé pendant environ 1 heure. Le produit caoutchouteux obtenu présente de bonnes propriétés de résistance à la traction et d'allongement.

EXEMPLE 8

On prépare un polymère à terminaisons trialkoxysilyl à partir d'un polyoxypropylène glycol (poids moléculaire 3.000) et on ajoute du toluène diisocyanate, et du γ -aminopropyltriéthoxysilane. A 100 parties de ce polymère on ajoute 1 partie de bis(trifluorométhylsulfonyl)méthane dans 15 ml de chlorure de méthylène, tout en agitant. Après une à deux heures, le mélange s'est durci sous forme d'un produit caoutchouteux résistant.

EXEMPLES 9 à 20

Ces exemples montrent les qualités essentielles des catalyseurs de l'invention pour le durcissement des silanes monomères.

A des portions de 10,0g de $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$, on ajoute respectivement 0,5 g. des catalyseurs suivants :

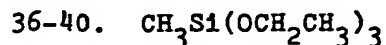
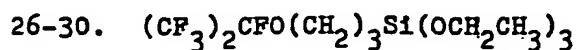
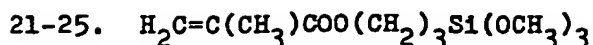
- 5 9. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}_2$
10. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CHC}_6\text{H}_5$
11. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CHCl}$
12. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CHBr}$
13. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$
- 10 14. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$
Br
15. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$
NO₂
16. $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$
H
17. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
Br
18. $(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2\text{CHC}_6\text{H}_5$
- 15 19. $(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2\text{CH}_2$
20. $(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2\text{CHBr}$

Dans tous les cas, on expose les échantillons à l'air pendant 24 heures. Il se forme des particules dures, cristallines et non collantes.

EXEMPLES 21 à 40

20

A 1,0 g de chacun des silanes décrits ci-après, on ajoute 0,05 g. des catalyseurs des exemples 9, 10, 12, 14 et 19 :



- 5 Dans tous les cas, on obtient un durcissement des silanes, dû à l'activité du catalyseur.

EXEMPLE 41

- 10 Dans un ballon de distillation, on prépare un précondensat de 3(2,3-époxy)propoxydiéthoxysilane en mélangeant 16,5 g de 3(2,3-époxy)propoxytriméthoxysilane dans 16,5 g d'éthanol, avec 8,0 g d'eau dans 8 g d'éthanol, et une goutte de HCl 0,1 N. On chauffe à la température de 80°C du ballon, pour distiller les substances volatiles, puis le résidu est refroidi et dilué en un précondensat à 60% dans le méthanol. A 10 g. de ce précondensat, on ajoute 0,2 g d'acide trifluorométhylsulfonique. Le précondensat est totalement polymérisé après 16 heures à température ambiante

EXEMPLES 42 à 44

- 20 A des portions de 10 g. du précondensat de l'Exemple 41 (dilué à 40% dans l'acétate d'éthyle) on ajoute 1 mole % des catalyseurs suivants :

- Br
|
- a. $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}$
 b. $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ et
 c. $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}]_2\text{CH}_2$.

- 25 Les compositions durcissent en 30 minutes à 90°C.

EXEMPLES 45 à 52

- A des portions de 100 g. du précondensat de l'exemple 41 (dilué à 40% dans l'acétate d'éthyle), on ajoute 5 moles % des catalyseurs suivants :

2303040

- a. $\text{La}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}]_3$
- b. $\text{Ni}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}]_2$
- c. $\text{Zn}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}]_2$
- d. $\text{Pb}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}]_2$
- 5 e. $\text{Mn}[(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}]_2$
- f. $\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CBr}$
- g. $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{-N-SO}_2\text{CF}_3$





h. $\text{NH}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CBr}$, et

1. $\text{Pb}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$.

10 Dans chaque cas, on parait par chauffage à 90°C pendant 60 minutes, et à 120°C pendant 30 minutes. Le chauffage est suffisant pour activer les sels de catalyseur.

15 Certaines substances des exemples qui précèdent étant autopolymérisables, on répète ces exemples en l'absence de catalyseur, à titre de comparaison.

20 Dans les exemples 1 et 2, en l'absence de catalyseur, la substance s'évapore après un jour et dans l'exemple 3, elle s'évapore après 4 jours. Les substances des exemples 4 et 5 deviennent molles et granuleuses après quelques jours et la substance de l'exemple 6 demeure à l'état fluide. Les substances des exemples 45 à 52 demeurent à l'état fluide après 7 heures et demie à 90°C.

25 On entend ici par les termes alkyle, aryle et aralkyle (à l'exclusion des définitions de R_f et R'_f) des substituants simples, connus comme équivalents fonctionnels de ces groupes (tels que $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, SO_3 -, $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -)

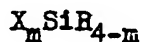
Au moins une certaine proportion d'eau doit être présente pour que l'effet catalytique se produise, l'humidité atmosphérique étant toutefois suffisante. Seules des conditions anhydres

empêchent l'effet catalytique.

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux exemples décrits, elle est susceptible de nombreuses variantes accessibles à l'homme de l'art, suivant les applications envisagées et sans s'écarter pour cela de l'esprit de l'invention.

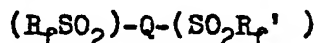
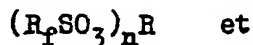
REVENDICATIONS

1 - Procédé de polymérisation des silicones de formule générale :

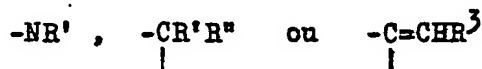


5 où X est un groupe labile, R est un groupe hydrocarbyle et m est un nombre égal à 2, 3 ou 4, caractérisé en ce que l'on durcit au moins un silicone, en le plaçant en contact avec une quantité catalytiquement active d'un catalyseur sulfonique ou sulfonylique aliphatique hautement fluoré.

10 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur sulfonyle ou sulfonylique répond aux formules générales :



15 où R est un atome d'hydrogène ou un cation ammonium ou un cation métallique, n est égal à la valence de R, R_f et R'_f représentent chacun, des groupes aliphatiques hautement fluorés et Q est un groupe :



20 où R' est un atome H, Cl, Br, I ou un cation ammonium ou un cation métallique, R'' est un atome H, Cl, Br, I ou un groupe $R_f SO_2$, ou alkényle de 3 à 4 atomes de carbone, et R^3 est H, ou un groupe alkényle de 3 à 4 atomes de carbone, ou aryle contenant jusqu'à 20 atomes de carbone.

25 3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que X est un atome d'hydrogène, d'halogène, ou un groupe aryloxy- ou acyloxy- et R est un groupe aliphatique de 1 à 18 atomes de carbone, ou un hydrocarbure aromatique contenant jusqu'à 10 atomes de carbone.

30 4 - Procédé selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que R est un atome d'hydrogène, R' est un atome d'hydrogène, R'' est un atome H, Cl, Br, I ou un groupe alkyle, aryle ou alkaryle de 1 à 20 atomes de carbone, R_f et R'_f sont des groupes perfluoroalkyles et m est un nombre égal à 3 ou 4.

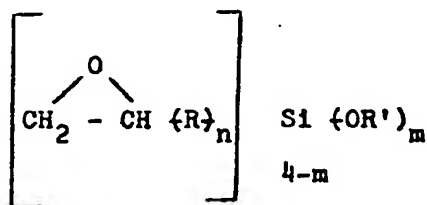
5 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le catalyseur a pour formule générale :



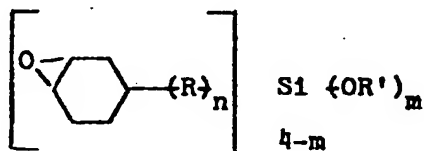
5 où R_f et R'_f représentent chacun un groupe alkyle hautement fluoré et Q est un radical divalent -NH- ou -CHR- où R est Br, Cl, I, H, ou un groupe alkyle de 1 à 20 atomes de carbone, ou alkényle de 3 à 4 atomes de carbone, ou aryle ou aralkyle, contenant jusqu'à 20 atomes de carbone, ou $R'X$; où R' est un
10 groupe alkylène contenant jusqu'à 20 atomes de carbone et X est H, Br, Cl, I, $-O_2 SR_f$, $-CH(O_2 SR_f)_2$, $-CH(CH_2)_n - COOR^4$, ou
Br

-CY(COOR²)₂, où R⁴ représente H, ou 1 à 8 groupes alkyles, n est un groupe compris entre 0 et 8, R² est un radical alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, ou phénylalkyle, dont le groupe alkyle contient 1 à 4 atomes de carbone et Y est H, Br, Cl, I
15 ou NO₂.

6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le silicone est un silane à terminaisons époxy de formule générale



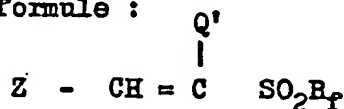
ou



où chaque R représente un hydrocarbure divalent de moins de 20 atomes de carbone, ou un radical divalent de moins de 20 atomes de carbone, comportant une chaîne d'atomes de carbone qui peut être interrompue par des atomes N ou O, les atomes O faisant partie de groupes de liaison éther, m est égal à 1, 2 ou 3, n est égal à 0 ou 1 et R' est un hydrocarbure aliphatique

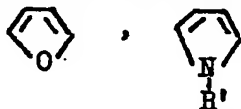
de moins de 10 atomes de carbone, ou un radical acyle de moins de 10 atomes de carbone, ou un radical $(CH_2CH_2O)_kZ$, où k est un nombre entier au moins égal à 1 et Z est un atome d'hydrogène ou un hydrocarbure aliphatique, de moins de 10 atomes de carbone.

7 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le catalyseur a pour formule :



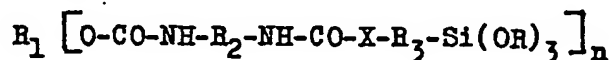
où R_f est un radical fluoroaliphatique, saturé, monovalent;

Q' est un radical attracteur d'électrons, non ionique, monovalent (d'un pouvoir attracteur d'électrons au moins comparable à celui d'un radical benzoyle); et Z est un groupe aromatique comprenant un groupe aryle, ou arylméthyle, contenant chacun 1 à 3 noyaux benzéniques, ou un radical organique hétérocyclique, conjugué, non saturé, contenant 1 ou plusieurs hétéroatomes O, S ou N, reliés à un atome de carbone (par exemple



où R' est H, ou un radical alkyle inférieur, ou

chacun de ces radicaux pouvant comporter un ou plusieurs substituants constitués par un atome de Cl, Br, F ou un radical alkyle, alkoxy-, dialkylamino- ou nitro- ; le silane ayant pour formule générale

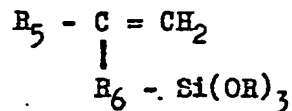


où R est un radical alkyle inférieur monovalent de 1 à 6 atomes de carbone, R_1 est un radical polyvalent qui est le résidu provenant de l'élimination de n groupes hydroxyles d'un polyoxy-alkylène polyol de poids moléculaire 300 à 6.000, n est un nombre entier de 1 à 6, R_2 est un radical alkylène divalent, de 1 à 18 atomes de carbone, ou un radical aromatique divalent, de 6 à 18 atomes de carbone, X est un groupe de liaison divalent -O-, -S-, ou $-NR_4-$, R_4 est un atome

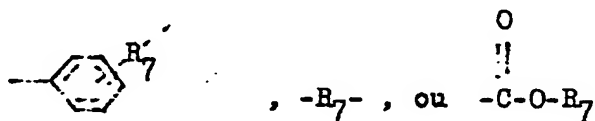
d'hydrogène ou un groupe alkyle inférieur, de 1 à 6 atomes de carbone, et R_3 est un hydrocarbure divalent ou un radical éther d'hydrocarbure divalent, de 1 à 18 atomes de carbone.

8 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le silane est un copolymère d'un composé organique vinylique polymérisable avec 0,01 à 100 mol. % de vinyl-trialkoxysilyle monomère, de formule générale :

5



où R_5 est H, Cl ou un radical méthyle; R_6 est un radical divalent



10

où R_7 est un groupe alkylène inférieur de 2 à 6 atomes de carbone.